



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 27 188 A 1**

⑦1 Aktenzeichen: 199 27 188.7
⑦2 Anmeldetag: 15. 6. 1999
⑦3 Offenlegungstag: 21. 12. 2000

⑦1 Int. Cl. 7:
C 08 G 18/50
C 08 G 18/34
C 08 G 18/12
C 08 L 75/02
A 43 B 13/02
A 41 D 31/00

DE 199 27 188 A 1

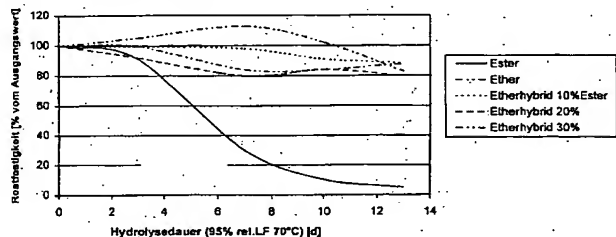
⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Arntz, Hans-Detlef, Dipl.-Chem. Dr., 53797 Lohmar, DE;
Brecht, Klaus, Dipl.-Ing., 51399 Burscheid, DE;
John, Bernhard, 51375 Leverkusen, DE; Seifert,
Peter, Dipl.-Chem. Dr., 53797 Lohmar, DE;
Schneider, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑦4 Polyharnstoffpolyurethane mit verbesserten physikalischen Eigenschaften

⑦5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.



DE 199 27 188 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.

Die große Vielfalt von Polyurethankunststoffen, deren Aufbau und Herstellverfahren ist seit vielen Jahren Stand der Technik. In WO 98/23659 sind Polyetherpolyurethane beschrieben, die bedingt benzinbeständig sind. Jedoch quellen diese beim Kontakt mit Kohlenwasserstoffen deutlich und verändern dabei ihre mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Zudem werden bei der Verarbeitung von Polyetherpolyurethanen zu Formteilen die Formen stark verschmutzt.

Die daher bislang in solchen Anwendungen meist eingesetzten Polyester-PUR weisen die folgenden Nachteile auf:

- hohe Viskosität der verarbeitungsfertigen Komponenten führt zu Nachteilen in der Abbildungstreue bei Formteilen;
- die zur Verarbeitung notwendige Temperatur von 40–60°C reduziert die Haltbarkeit der Systemkomponenten;
- ungenügende Hydrolyse- und Mikrobebeständigkeit führt zu einer eingeschränkten Lebensdauer der Produkte;
- die Steuerung der Polyadditionsreaktion durch Katalysatoren ist eingeschränkt, da diese vielfach die Glykolyse des Esters fördern.

Es wurde nun gefunden, daß bereits ein Zusatz von nur 3 bis 30% Gew. spezieller Polyesterpolyole in bekannte Polyetherpolyurethane deren Quellbeständigkeit in Öl und Benzin deutlich verbessert.

Gegenstand der Erfindung sind öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

- A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 6000 g/mol,
- A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol,
- B) einer Polyisocyanat-Komponente
- C) Kettenverlängerungsmitteln,

gegebenenfalls

- D) Treibmitteln und
- E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

Die Polyetherpolyolkomponente A1) hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol und weist eine Hydroxylfunktionalität von 2,0 auf oder stellt im wesentlichen ein Gemisch mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95 dar, bestehend aus

- a) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 10 bis 115, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60 : 40 bis 85 : 15 hergestellt worden ist und
- b) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyharnstoffen oder Polyhydrozocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 12 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60 : 40 bis 85 : 15 hergestellt worden ist.

Als Komponente A2) finden Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol Einsatz, welche beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 Kohlenstoffatomen hergestellt werden können. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäuremono- und/oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 Gew.-Teilen Bernsteinsäure zu 35 bis 50 Gew.-Teilen Glutarsäure zu 20 bis 32 Gew.-Teilen Adipinsäure. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Adipinsäure.

Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole und Alkylenglykole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Methyl-Propandiol-1,3, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Vorzugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Isobutylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Eingesetzt

werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. o-Hydroxycapronsäure und Hydroxyessigsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon und auch in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 230°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 1 ist, polykondensiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 10 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abddestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate mit mehrwertigen Alkoholen vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert. Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 3, insbesondere 2 bis 2,6 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 3500.

Als geeignete Polyesterpolyole sind ferner Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate zu nennen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Trioxethylenglykol und/oder Tetraoxyethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzung (angegeben sind die Verbindungen, von denen sich die Bausteine der Wiederholungseinheiten des Polyols ableiten sind besonders gut für die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane geeignet:

| | |
|-----------------|------------------------------------|
| Adipinsäure | 20–50 mol-%, bevorzugt 40–48 mol-% |
| Glutarsäure | 0–20 mol-%, bevorzugt 0 mol-% |
| Bernsteinsäure | 0–10 mol-%, bevorzugt 0 mol-% |
| Neopentylglykol | 10–30 mol-%, bevorzugt 19–23 mol-% |
| Hexandiol | 10–40 mol-%, bevorzugt 30–35 mol-% |
| Ethandiol | 0–15 mol-%, bevorzugt 0–5 mol-% |
| Butandiol | 10–20 mol-%, bevorzugt 0–5 mol-% |

Bevorzugt werden Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzungen eingesetzt:

1. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Butandiol;
2. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Ethandiol;
3. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,1 mol-% Hexandiol, 1,7 mol-% Butandiol, 1,7 mol-% Ethandiol.

Polyesterpolyole dieser Zusammensetzung sind mit den unter A1) beschriebenen Polyetherpolyolen in weiten Grenzen mischbar und zeigen keine Separationstendenz. Im Gegensatz hierzu separieren die handelsüblichen Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate (z. B. Bayflex® 2002H, Bayer AG) bereits ab einer Konzentration von 5 Gew.-% in den genannten Polyetherpolyolen.

Durch den Zusatz dieser Polyesterpolyole werden die physikalisch mechanischen Eigenschaften des PUR im positiven Sinne beeinflusst, ohne daß die negativen Eigenschaften von Polyesterpolyolen erkennbar werden. Der Einsatz dieser zu Polyetherpolyolen kompatiblen Ester ermöglicht eine gezielte Eigenschaftsoptimierung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane, da Polyolmischungen eingesetzt werden können, die zwischen 0 und 100% Ether und entsprechend zwischen 100 und 0% Ester, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Ether und 5 bis 30 Gew.-% Ester enthalten. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit solchen Polyolmischungen transparente Materialien in jeder dieser Zusammensetzungen hergestellt werden können.

Als Komponente B) dienen die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate wie Diisocyanatodiphenylmethan, Toluoldiisocyanat sowie Mischungen aus diesen mit teilweise carbodiimidisierten Isocyanaten in vorverlängerter Form mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-%. Zur Vorverlängerung werden Polyether oder Polyester bzw. Mischungen des unter Komponente A1) und A2) beschriebenen Aufbaus genutzt, die eine Hydroxylfunktionalität von 2 bis 2,5 aufweisen.

Als Komponente C) werden Ethandiol, Diethylenglykol, Butandiol, Methylpropandiol, Propylenglykol, Triethanolamin, Glycerin, Diaminoethyltoluol oder Mischungen aus diesen Verbindungen, als Komponente D) gegebenenfalls Wasser und/oder ein physikalisches Treibmittel, z. B. R 134a (Hydrofluoralkangemisch) eingesetzt.

Als Katalysatoren und gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel E) dienen die aus der Literatur bekannten Aktivatoren, wie z. B. tertiäre Amine, Zinn-, Titanverbindungen und je nach Anforderungsprofil oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, innere Trennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Oxidations-, Lichtschutzmittel und Antistatika.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane erfolgt nach den dem Fachmann im Prinzip bekannten Methoden. Dabei werden im allgemeinen die Komponenten A) sowie C) bis E) zu einer Polyolkomponente ver-

DE 199 27 188 A 1

einigt und einstufig mit der Isocyanatkomponente B) zur Reaktion gebracht, wobei man sich der üblichen Zweikomponenten-Mischaggregat bedient. Die Komponente A2) kann hierbei sowohl Bestandteil der Polyol- als auch der Isocyanatkomponente sein.

Die resultierenden PUR-Qualitäten sind insbesondere zur Herstellung von Schuhsohlen geeignet, die der Sicherheits-
5 schuhnorm EN 344 genügen, können aufgrund ihrer hohen dynamischen Belastbarkeit aber auch für Räder, Rollen und
Reifen eingesetzt werden.

Beispiele 1-6

10

Ausgangsmaterialien

Polyhydroxylverbindungen A

A1: Mit Trimethylolpropan und Propylenglykol gestarteter Propylenoxid/Ethylenoxid-Random-Blockpolyether; OH-
15 Zahl 28; Funktionalität 2,1;

A2a: Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipat; OH-Zahl 56; Funktionalität 2;

A2b: Polyesterpolyol enthalten 47,1 mol-% von Adipinsäure abgeleitete Einheiten, 19,4 mol% von Neopentylglykol
abgeleitete Einheiten, 30,6 mol-% von Hexandiol abgeleitete Einheiten und 2,9 mol-% von Butandiol abgeleitete Einhei-
ten;

20

Polyisocyanat B

B: Softsegmentprepolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 4000, Umsetzungsprodukt von MDI mit TPG und
einem PO/EO Random-Block-Polyetherdiol, NCO-Wert: 17 Gew.-%;

25

Kettenverlängerungsmittel C

Butandiol;

30

Katalysator E

Mischung aus Diazabicyclooctan (DABCO) und Dibutylzinndilaurat (DBTDL) im Verhältnis von ca. 96 : 4.

Versuchsdurchführung

35

Gemäß den Angaben in Tabelle 1 wurden die Komponenten A1, A2 und C gemischt und auf einer üblichen Zweikomponentenmisch- und -dosieranlage nach dem Niederdruckverfahren mit den Isocyanaten B1 bzw. B2 umgesetzt und in eine Aluminiumform eingetragen, deren Oberfläche nicht zusätzlich behandelt oder mit externen Trennmitteln versehen war. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 bis 4 Minuten wurde das Formteil entnommen. Die Ermittlung der mechanischen
40 Eigenschaften wurde 48 Stunden nach der Fertigung der Prüfplatten ($200 \times 200 \times 10 \text{ mm}^3$) durchgeführt, aus denen die
üblichen in den Normen (DIN 53504 S1 Stab, DIN 53507 Weiterreißfestigkeit, Abrieb DIN 53516; Öl- und Benzinbe-
ständigkeit DIN EN 344) beschriebenen Prüfkörper hergestellt und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1
zusammengefaßt.

45

50

55

60

65

DE 199 27 188 A 1

Tabelle 1

| Beispiel | 1* | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 [Gew.-%] | 91,3 | 81,27 | 81,27 | 71,27 | 61,27 | 47,18 |
| A2a [Gew.-%] | - | 10,0 | - | - | - | - |
| A2b [Gew.-%] | - | - | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 |
| C [Gew.-%] | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 12,0 |
| E [Gew.-%] | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,52 |
| D: Wasser [Gew.-%] | - | - | - | - | - | 0,3 |
| Phasenstabil | Ja | Nein | Ja | Ja | Ja | Ja |
| B [Gew.-%] | 55 | 55 | 55 | 54 | 53 | 89 |
| Rohdichte [kg/m ³] | 950 | 950 | 950 | 950 | 950 | 600 |
| Härte [Shore A] | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 55 |
| Zugfestigkeit [MPa] | 9,5 | 10,0 | 9,9 | 11,5 | 9,1 | 5,4 |
| Bruchdehnung [%] | 660 | 630 | 640 | 610 | 550 | 520 |
| Weiterreißwiderstand [kN/m] | 13,5 | 12,0 | 13,2 | 12,9 | 12,2 | 6,5 |
| Abrieb [mg] | 150 | 140 | 130 | 120 | 105 | 180 |
| Volumenänderung in Isooctan [%] | 11 | 10 | 9 | 6 | 3,5 | 11 |

* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Während mit den üblichen Esterformulierungen die Formen wöchentlich gereinigt werden müssen, ist es bei Verarbeitung von Polyetherformulierungen üblich, die Formen täglich zu reinigen. Mit den neuen Hybridformulierungen können ohne erkennbaren Formenaufbau ca. 800 Entformungen durchgeführt werden, was etwa einem Reinigungszyklus von 4 Tagen entspricht.

In einem Erdvergrabetest unter definierten Bedingungen (30°C, 95% rel. Luftfeuchtigkeit in mit Schimmelpilzen angereicherter Humuserde während 8 Wochen) kann gezeigt werden, daß der Zusatz des Esters die Langzeitbeständigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau nicht beeinträchtigt. Reine Esterpolyurethane weisen unter diesen Bedingungen bereits nach vier Wochen deutliche Risse in der Materialoberfläche auf. Ähnlich positive Ergebnisse werden auch in einem sterilen Hydrolysetest erhalten, bei dem die Prüfkörper bei 70°C, 95% rel. Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 7 bis 14 Tagen gealtert werden (Fig. 1).

Bei Versuchen mit verschiedenen Sohlenformen zeigte sich eine Abnahme der Blasenhäufigkeit im Rahmenbereich der Sohle, wenn die reine Polyetherformulierung durch die höherviskosen Ether/Ester-Formulierungen ersetzt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung öl- und benzinbeständiger zelliger bis massiver (Polyharnstoff)polyurethane durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol,

A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol,

B) einer Polyisocyanat-Komponente

C) Kettenverlängerungsmitteln,

gegebenenfalls

D) Treibmitteln und

E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

DE 199 27 188 A 1

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Komponente A2) ein Polyesterpolyol enthält, das 20–47,3 mol% von Adipinsäure abgeleitete Einheiten, 0–20 mol-% von Glutarsäure abgeleitete Einheiten, 0–10 mol-% von Bernsteinsäure abgeleitete Einheiten, 10–30 mol% von Neopentylglykol abgeleitete Einheiten, 10–30 mol% von Hexandiol abgeleitete Einheiten, 0–15 mol-% von Ethandiol abgeleitete Einheiten und 10–20 mol% von Butandiol abgeleitete Einheiten aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponente A2) als Bestandteil der Polyisocyanatkomponente B) eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponenten A1), A2), C) und gegebenenfalls D) und E) zu einer Polyolkomponente vereinigt und diese mit der Polyisocyanatkomponente B) umgesetzt wird.

5. Öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Transparente (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5.

7. Hydrolyse- und mikrobebeständige Werkstoffe enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.

8. Schuhsohle enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.

9. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 zur Herstellung von Sicherheitskleidung.

10. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 im Automobilbau.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

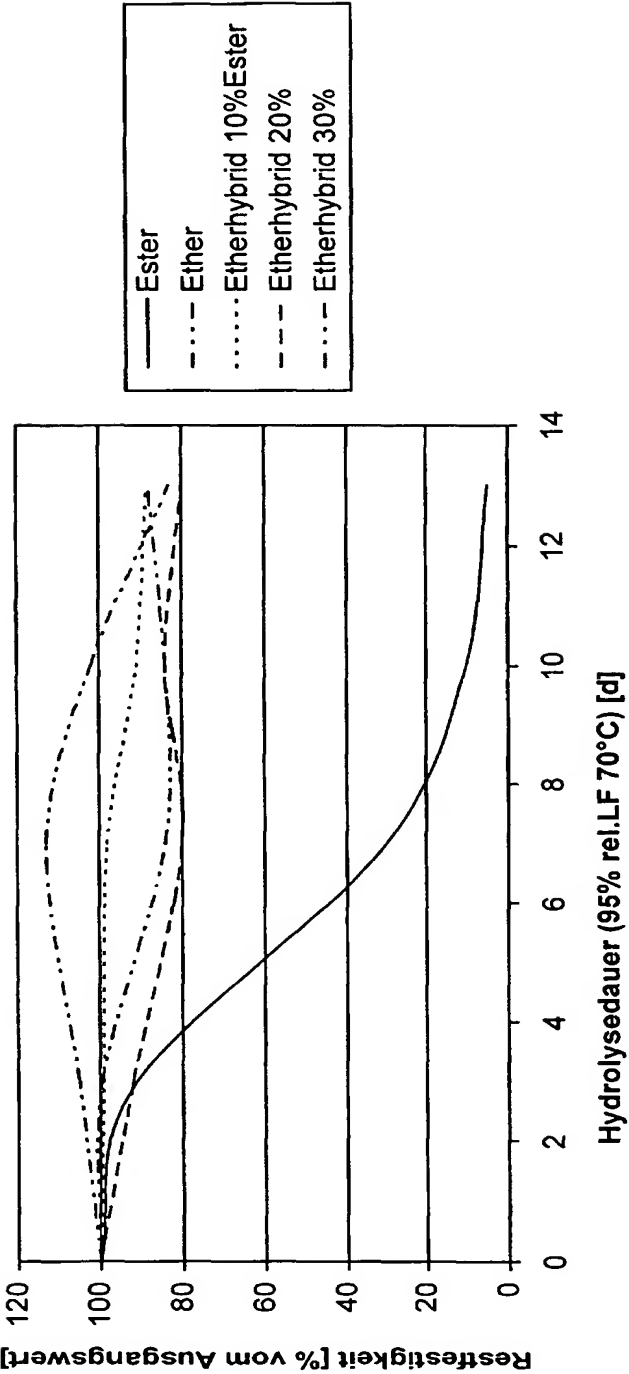


Fig. 1

Polyureapolyurethanes with improved physical properties

5 The invention provides a process for preparing oil and petrol-resistant cellular to solid (polyurea)polyurethanes (PURs) with improved physical properties, such as are required for personal safety equipment and for the construction of automobiles.

10 The wide variety of polyurethane plastics, their structure and methods of preparation has represented the prior art for many years. WO 98/23659 describes polyetherpolyurethanes which are relatively petrol-resistant. However, these swell in an obvious manner on contact with hydrocarbons and thus their mechanical and physical properties become modified. In addition, when processing polyetherpolyurethanes to produce moulded articles, the moulds become heavily soiled.

15

The polyester-PURs generally used hitherto in such applications have the following disadvantages:

- 20 • the high viscosity of the components when ready for processing leads to problems with the accurate reproducibility of moulded articles;
- the temperatures of 40-60°C required for processing reduces the useful lifetime of the system components;
- 25 • inadequate resistance to hydrolysis and microbes leads to a limited operational lifetime for the products;
- the ability to control the polyaddition reaction by catalysts is restricted since these often promote glycolysis of the ester.

It has now been found that the addition of only 3 to 30 wt.% of specific polyesterpolyols to known polyetherpolyurethanes greatly improves their resistance to swelling in oil and petrol.

The invention provides oil and petrol-resistant cellular to solid (polyurea)polyurethanes, obtainable by reacting a reaction mixture comprising

A1) a polyetherpolyol component with a number average molecular weight of 1000 to 8000 g/mol, preferably 2000 to 6000 g/mol,

A2) a polyesterpolyol component with a number average molecular weight of 1000 to 6000 g/mol, preferably 1000 to 4000 g/mol,

B) a polyisocyanate component,

C) chain-extending agents,

optionally

D) blowing agents and

E) activators and other auxiliary substances and additives,

wherein the starting materials are reacted while maintaining the isocyanate index at a value of 70 to 130.

Polyetherpolyol component A1) has a number average molecular weight of 1000 to 8000 g/mol and has a hydroxyl functionality of 2.0 or is substantially a mixture with an average hydroxyl functionality of 2.02 to 2.95, consisting of

- a) at least one polyetherdiol with a hydroxyl value in the range 10 to 115, which has been prepared by propoxylation of a difunctional starter and subsequent ethoxylation of the propoxylation product while maintaining a ratio by weight of propylene oxide to ethylene oxide of 60:40 to 85:15 and
- b) at least one polyethertriol with a hydroxyl value in the range 12 to 56, which has been prepared by propoxylation of a trifunctional starter and subsequent ethoxylation of the propoxylation product while maintaining a ratio by weight of propylene oxide to ethylene oxide of 60:40 to 85:15 and which optionally contains fillers based on styrene/acrylonitrile copolymers, polyureas or polyhydrazocarbonamides in an amount of up to 20 wt.%, with respect to the total weight of component b).

Suitable compounds for use as component A2) are polyesterpolyols with a number average molecular weight of 1000 to 6000 g/mol, which have been prepared, for example, from organic dicarboxylic acids with 2 to 12 carbon atoms, preferably aliphatic dicarboxylic acids with 4 to 6 carbon atoms and polyhydric alcohols, preferably diols, with 2 to 12 carbon atoms, preferably 2 carbon atoms. Suitable dicarboxylic acids are, for example: succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, maleic acid, fumaric acid, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. The dicarboxylic acids may be used individually or in a mixture with each other. Instead of the free dicarboxylic acids, the corresponding dicarboxylic acid derivatives, such as e.g. the monoesters and/or diesters of dicarboxylic acids with alcohols with 1 to 4 carbon atoms or dicarboxylic acid anhydrides, may be used. Dicarboxylic acid mixtures of succinic, glutaric and adipic acids in the ratio of, for example, 20 to 35 parts by wt. of succinic acid to 35 to 50 parts by wt. of glutaric acid to 20 to 32 parts by wt. of adipic acid are preferably used. The use of adipic acid is particularly preferred. Examples of dihydric and polyhydric alcohols, in particular diols and alkylene glycols, are: ethanediol, diethylene glycol, 1,2- or 1,3-propanediol, dipropylene glycol, methylpropane-1,3-diol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl

glycol, 1,10-decanediol, glycerol, trimethylolpropane and pentaerythritol. 1,2-ethanediol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, glycerol, trimethylolpropane or mixtures of at least two of the diols mentioned are preferred, in particular mixtures of ethanediol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, isobutyl glycol, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, glycerol and/or trimethylolpropane. Furthermore, polyesterpolyols formed from lactones, e.g. ϵ -caprolactone, or hydroxycarboxylic acids, e.g. o-hydroxycaproic acid and hydroxyacetic acid, may also be used.

To prepare the polyesterpolyols, the organic, e.g. aromatic and preferably aliphatic polycarboxylic acids and/or derivatives of these and polyhydric alcohols are polycondensed without the use of a catalyst or in the presence of esterification catalysts, expediently in an atmosphere of inert gases, such as e.g. nitrogen, carbon monoxide, helium, argon, or also in the molten state at temperatures of 150 to 300°C, preferably 180 to 230°C, optionally under reduced pressure, until the acid value required is reached, this being advantageously less than 10 and preferably less than 1.

According to a preferred embodiment, the esterification mixture is polycondensed at the temperatures mentioned above until reaching an acid value of 80 to 30, preferably 40 to 30, under atmospheric pressure and then under a pressure of less than 500 mbar, preferably 10 to 150 mbar. Suitable esterification catalysts are, for example, iron, cadmium, cobalt, lead, zinc, antimony, magnesium, titanium and tin catalysts in the form of metal, metal oxides or metal salts. Polycondensation may also be performed in the liquid phase, however, in the presence of diluents and/or entraining agents such as e.g. benzene, toluene, xylene or chlorobenzene, for azeotropic distillation of the condensation water.

To prepare the polyesterpolyols, the organic polycarboxylic acids and/or derivatives are advantageously polycondensed with polyhydric alcohols in the ratio by moles of 1 : 1 to 1.8, preferably 1 : 1.05 to 1.2. The polyesterpolyols obtained preferably have a

functionality of 2 to 3, in particular 2 to 2.6 and a number average molecular weight of 400 to 6000, preferably 800 to 3500.

Suitable polyesterpolyols are also polycarbonates which contain hydroxyl groups. Suitable polycarbonates which contain hydroxyl groups are those of a type known per se which can be prepared, for example, by reacting diols such as 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, trioxyethylene glycol and/or tetraoxyethylene glycol with diaryl carbonates, e.g. diphenyl carbonate or phosgene.

Polyesterpolyols with the following composition (compounds from which the building blocks of repeating units in the polyol are derived are cited) are particularly suitable for preparing (polyurea)polyurethanes according to the invention:

| | |
|------------------|-------------------------------------|
| adipic acid | 20-50 mol.%, preferably 40-48 mol.% |
| glutaric acid | 0-20 mol.%, preferably 0 mol.% |
| succinic acid | 0-10 mol.%, preferably 0 mol.% |
| neopentyl glycol | 10-30 mol.%, preferably 19-23 mol.% |
| hexanediol | 10-40 mol.%, preferably 30-35 mol.% |
| ethanediol | 0-15 mol.%, preferably 0-5 mol.% |
| butanediol | 10-20 mol.%, preferably 0-5 mol.% |

Polyesterpolyols with the following compositions are preferably used:

1. 47.1 mol.% adipic acid, 19.4 mol.% neopentyl glycol, 30.6 mol.% hexanediol, 2.9 mol.% butanediol;
2. 47.1 mol.% adipic acid, 19.4 mol.% neopentyl glycol, 30.6 mol.% hexanediol, 2.9 mol.% ethanediol;

3. 47.1 mol.% adipic acid, 19.4 mol.% neopentyl glycol, 30.1 mol.% hexanediol, 1.7 mol.% butanediol, 1.7 mol.% ethanediol.

Polyesterpolyols with this composition are miscible with the polyetherpolyols described under A1) over wide limits and exhibit no tendency to separate. In contrast to this, commercially available ethanediol/butane-1,4-diol/polyadipates (e.g. Bayflex® 2002H, Bayer AG) begin to separate out above a concentration of 5 wt.% in the polyetherpolyols mentioned.

As a result of adding these polyesterpolyols, the physical and mechanical properties of the PURs are affected positively without the negative properties of polyesterpolyols being detectable. The use of these esters which are compatible with polyetherpolyols enables targeted optimisation of the properties of (polyurea)polyurethanes according to the invention since polyol mixtures can be used which contain between 0 and 100% of ethers and correspondingly between 100 and 0% of esters, preferably 70 to 95 wt.% of ethers and 5 to 30 wt.% of esters. Another advantage is that transparent materials can be prepared with these types of polyol mixtures in any of these compositions.

Compounds for use as component B) are industrially readily accessible polyisocyanates such as diisocyanatodiphenylmethane, toluene diisocyanate and mixtures of these with partially carbodiimided isocyanates in pre-extended form with an NCO content of 5 to 30 wt.%. Polyethers or polyesters or mixtures with the structure described under components A1) and A2) which have a hydroxyl functionality of 2 to 2.5 are used for pre-extension purposes.

Compounds for use as component C) are ethanediol, diethylene glycol, butanediol, methylpropanediol, propylene glycol, triethanolamine, glycerol, diaminoethyltoluylene or mixtures of these compounds. Compounds for use as component D) are optionally water and/or a physical blowing agent, e.g. R 134a (a mixture of hydrofluoroalkanes).

Catalysts and optionally incorporated auxiliary substances and additives E) which may be used are activators such as e.g. tertiary amines, tin or titanium compounds and, depending on the requirements, surface active substances, foam stabilisers, cell regulators, internal mould release agents, colorants, pigments, anti-hydrolysis agents, substances which prevent the growth of fungi and bacteria, oxidising agents, light protection agents and antistatic agents, which are disclosed in the literature.

(Polyurea)polyurethanes according to the invention are prepared by methods known in principle by a person skilled in the art. In general, components A) and C) to E) are combined with a polyol component and reacted in a one-stage reaction with isocyanate component B), wherein conventional two-component mixing units may be used. Component A2) may be a constituent of both the polyol component and the isocyanate component.

The grades of PUR obtained are suitable in particular for preparing soles of shoes which comply with safety shoe standard EN 344, but may also be used for wheels, rollers and tyres due to their ability to withstand a high degree of stress.

Examples 1 - 6

Starting materials

Polyhydroxyl compounds A

- A1: Propylene oxide/ethylene oxide random block polyether started with trimethylolpropane and propylene glycol; OH value 28; functionality 2.1;
- A2a: Ethanediol/butane-1,4-diol/polyadipate; OH value 56; functionality 2;
- A2b: Polyesterpolyol containing 47.1 mol.% of units derived from adipic acid, 19.4 mol.% of units derived from neopentyl glycol, 30.6 mol.% of units derived from hexanediol and 2.9 mol.% of units derived from butanediol;

Polyisocyanate B

- B: Soft segment pre-polymer with a number average molecular weight of 4000, the reaction product of MDI with TPG and a PO/EO random block polyetherdiol, NCO value: 17 wt.%;

Chain-extending agent C

Butanediol;

Catalyst E

Mixture of diazabicyclooctane (DABCO) and dibutyltin dilaurate (DBTDL) in a ratio of about 96:4.

Method used

Components A1, A2 and C were mixed in accordance with the data in table 1 and reacted with isocyanates B1 or B2 in a conventional two-component mixing and metering unit by the low pressure method and introduced into an aluminium mould, the surface of which had not been treated in any way nor provided with external mould release agents. After a reaction time of 2.5 to 4 minutes, the moulded item was removed. The mechanical properties were determined 48 hours after producing test plates (200 x 200 x 10 mm³), from which conventional test specimens were prepared and measured as described in the standards (DIN 53504 S1 rod, DIN 53507 tear propagation resistance, abrasion DIN 53516; oil and petrol resistance DIN EN 344). The results are summarised in table 1.

Table 1

| Example | 1* | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1 [wt.%] | 91.3 | 81.27 | 81.27 | 71.27 | 61.27 | 47.18 |
| A2a [wt.%] | - | 10.0 | - | - | - | - |
| A2b [wt.%] | - | - | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 40.0 |
| C [wt.%] | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 12.0 |
| E [wt.%] | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.52 |
| D: water [wt.%] | - | - | - | - | - | 0.3 |
| Phase-stable | yes | no | yes | yes | yes | yes |
| B [wt.%] | 55 | 55 | 55 | 54 | 53 | 89 |
| Bulk density [kg/m ³] | 950 | 950 | 950 | 950 | 950 | 600 |
| Hardness [Shore A] | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 55 |
| Tensile strength [MPas] | 9.5 | 10.0 | 9.9 | 11.5 | 9.1 | 5.4 |
| Elongation at break [%] | 660 | 630 | 640 | 610 | 550 | 520 |
| Tear propagation resist. [kN/m] | 13.5 | 12.0 | 13.2 | 12.9 | 12.2 | 6.5 |
| Abrasion [mg] | 150 | 140 | 130 | 120 | 105 | 180 |
| Volume change in isooctane [%] | 11 | 10 | 9 | 6 | 3.5 | 11 |

* Comparison example, not in accordance with the invention

Whereas with conventional ester formulations, the moulds have to be cleansed weekly, when processing polyether formulations it is conventional to cleanse the moulds daily. With the new hybrid formulations, about 800 mould release operations can be performed without any detectable build-up in the moulds, which corresponds approximately to a cleansing cycle of 4 days.

In a test where articles were buried in soil under defined conditions (30°C, 95% rel. humidity, in humus soil enriched with moulds, for 8 weeks), it can be shown that addition of the ester does not impair the long-term resistance to microbial degradation. Pure esterpolyurethanes have obvious cracks in the surface of the material after four weeks under these conditions. Similar positive results were

obtained in a sterile hydrolysis test in which the specimens were aged at 70°C, 95% rel. humidity for a period of 7 to 14 days (fig. 1).

In trials with various shapes of moulds for soles, a decrease in the frequency of bubbles in the frame region of the sole was observed when pure polyether formulations were replaced by higher viscosity ether/ester formulations.

Claims

1. A process for preparing oil and petrol-resistant cellular to solid (polyurea)polyurethanes by reacting a reaction mixture comprising
 - A1) a polyetherpolyol component with a number average molecular weight of 1000 to 8000 g/mol,
 - A2) 3-30% of a polyesterpolyol component with a number average molecular weight of 1000 to 6000 g/mol,
 - B) a polyisocyanate component,
 - C) chain-extending agents,optionally
 - D) blowing agents and
 - E) activators and other auxiliary substances and additives,wherein the starting materials are reacted while maintaining the isocyanate index at a value of 70 to 130.
2. A process according to Claim 1, in which component A2) contains a polyesterpolyol which contains 20-47.3 mol.% of units derived from adipic acid, 0-20 mol.% of units derived from glutaric acid, 0-10 mol.% of units derived from succinic acid, 10-30 mol.% of units derived from neopentyl glycol, 10-30 mol.% of units derived from hexanediol, 0-15 mol.% of units derived from ethanediol and 10-20 mol.% of units derived from butanediol.

3. A process according to Claim 1 or 2, in which component A2) is used as a constituent of polyisocyanate component B).
4. A process according to Claim 1 or 2, in which components A1), A2), C) and optionally D) and E) are combined to give a polyol component which is reacted with polyisocyanate component B).
5. Oil and petrol-resistant cellular to solid (polyurea)polyurethanes obtainable according to any one of Claims 1 to 4.
6. Transparent (polyurea)polyurethanes according to Claim 5.
7. Materials containing (polyurea)polyurethanes according to Claim 5 or 6 which are resistant to hydrolysis and the action of microbes.
8. Shoe soles containing (polyurea)polyurethanes according to Claim 5 or 6.
9. Use of (polyurea)polyurethanes according to with Claim 5 or 6 for the production of safety clothing.
10. Use of (polyurea)polyurethanes according to Claim 5 or 6 in the construction of cars.

Polyureapolyurethanes with improved physical properties

Abstract

The invention provides a process for preparing oil and petrol-resistant cellular to solid (polyurea)polyurethanes (PURs) with improved physical properties, such as are required, for example, for personal safety equipment and in the construction of automobiles.